

Japanese Patent No. 6292/1957

(JP-32-6292B)

What is claimed:

5 A process for producing a lower fatty acid ester of
a cellulose, which comprises

 pre-treating a cellulose in a manner as described
in this specification,

 esterifying the pre-treated cellulose in an
10 esterification bath containing a lower fatty acid anhydride
in the presence of sulfuric acid or a catalyst containing
sulfuric acid as a main component to form a first
esterification bath,

 adding water to the first bath or adding water and
15 a salt such as calcium carbonate, zinc acetate, or magnesium
acetate thereto concurrently with water or at an appropriate
time in an aging step to neutralize the sulfuric acid in
the first bath,

 adding oxalic acid to the mixture with heating before
20 or after the addition of oxalic acid,

 aging the resulting mixture with maintaining the
heating temperature until the degree of esterification of
the cellulose acetate reaches a desired degree.

26 F 112
(26 F 1)

特 許 庁
特 許 公 報

特許出願公告
昭32-6292

公告 昭 32.8.15 出願 昭 29.5.10 特願 昭 29-9467

発 明 者	松 藤 義 朗	堺市浅香山町3丁8
同	斎 藤 秀 雄	東京都板橋区小豆沢町3の4
同	宇 田 和 夫	東京都板橋区小豆沢町1の89
同	安 部 浩	東京都中野区江古田町4の1588
出 願 人	大日本セルロイド株式 会社	堺市七道西町217
代理人 弁理士	古 谷 東 太	(全2頁)

纖維素低級脂肪酸エステル製造法

発明の詳細なる説明

纖維素を前処理後硫酸又は之を主成分とするものを触媒とし低級脂肪酸無水物を以てエステル化後加水熟成して纖維素低級脂肪酸エステルを生ぜしめることは公知であるがこのエステルは使用した硫酸の一部をエステル結合として含有しているので安定度悪く、従つて適当な安定化処理を必要とするばかりでなく原料又は製造工程中に侵入した鉄等の不純物のため褐色することの欠点を有する。例えば纖維素を酢酸又は之に少量の硫酸を加えた濃酸で前処理後無水酢酸及び酢酸の混酸浴で纖維素100部に対し前処理液中の硫酸をも含め5~20部の硫酸を触媒として酢化する場合酢化を完了した加水直前の酢酸纖維素は結合硫酸2~10%を含有する。このものは次の加水によつて可なり顕著に脱離されるし、又アセトン可溶第2次酢酸纖維素生成時の熟成中に於ても徐々に脱離されるのであるが、この加水及び熟成時の脱離だけではこの結合硫酸を纖維素に対して0.1%以下に減少せしめることは困難である。従て之を行わんとすれば粘度及び透明性等の性質を害する。故に従来は沈澱した酢酸綿に水洗後稀硫酸煮液或は加圧水蒸気又は硬水処理等の特別な安定化処理を加えるか若しくは沈澱前熟成中の浴に酢酸ソーダ、酢酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酢酸亜鉛或は重炭酸加里等の塩類を単独に又は混合して中和剤として添加して安定化を計つている。

発明者等は研究の結果常法の如くエステル化を完了後加水し、且加水と同時に又は別時に炭酸カルシウム、酢酸亜鉛又は酢酸マグネシウムの如き塩類を中和剤として加えて触媒硫酸を中和後更に蓆

酸を添加して昇温し、この温度に保持することによつて結合硫酸量を容易に0.03%以下場合によつては0.01%以下に迄減少し併せて鉄等の不純物を除去して最も嫌忌される着色の弊を除去することに成功した。

蓋し硫酸の中和によつて粘度の低下するのを防止し、蓆酸の適当な水素イオンの作用によつて熟成と同時に纖維素エステル中の硫酸基量の減少を生ぜしめ、且蓆酸によつて脱鉄の作用を営ましめ得るからである。その脱鉄効果は洗濯乾燥した製品の鉄分含量が普通の場合20ppm程度であることを10ppm以下に減少することが出来従つて製品である溶液の色相は、標準液規準15~25のものを9~12程度に迄着色度を減少することができる。

即ち本発明に於ては三酢酸纖維素或は之を熟成せしめて得られる第2次酢酸纖維素の製造に當つて先ず調湿した原料纖維素100部を適量の酢酸又は之に少量の硫酸を加えた濃酸で前処理し、次に硫酸5~20部を触媒として含有せしめた無水酢酸220~300部及び酢酸400~700部から成る混酸浴中で酢化後加水と同時に又は加水後熟成中の任意の適当な時期に浴中の炭酸硫酸と当量乃至その10~20%過剰或は不足量の炭酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウムの如き中和剤を添加し次に纖維素100部に対し1~5部の蓆酸を粉末又は水溶液として添加し、その添加前又は後に浴温を40~70℃に昇温して最低1時間以上の熟成を行はしめるのである。この時間は中和前の熟成程度や製品に要求される性質によつて適宜に選択すべきである。

添加水量、中和剤及び稀酸溶液の濃度並に添加量等によって定まる浴中の酢酸濃度の調整は製品の粘度や安定性等の観点から重要であり、大体92~97%の範囲を適当とする。この目的のため必要に応じては氷酢酸を添加する。尚又必要に応じては上記の如き処理及び熟成を終つたものを常法に従つて沈澱後洗滌乾燥することもある。然し沈澱後に稀硫酸煮沸その他の安定化処理を必要としない。単に水洗によって脱酸及び脱塩を行えば充分である。

上記は硫酸を触媒として三酢酸纖維素及び第2次酢酸纖維素を製造する場合に就て述べたのであるが、本発明は之に限定されることがない。即ち硫酸を主成分とし、之に過塩素酸、或は硝酸等を1部混用して成る触媒を使用し、或は又稀釈剤として酢酸の外メチレンクロライド等の低級塩化炭化水素を使用した場合にも等しく適用することができる。又酢酸纖維素以外のプロピオン酸纖維素或は酪酸纖維素又は酢酸酪酸纖維素の如き他の纖維素低級脂肪酸エステル又は混合エステルの製造にも上記に準じて等しく適用することができる。

実施例 1

水分5.4%に調整した木綿リッター10kgを100gの硫酸(比重1.84)を含有する酢酸(99.5%)10kgで攪拌湿潤せしめ、之を常温下に2時間攪拌処理した後予め冷却した無水酢酸(97.4%)80kg、酢酸40kg及び硫酸1.4kgから成る混酸浴中に仕込み最高温度35℃、酢化温度80℃の下に2時間酢化し、完全に透明均一な餡状に溶解し、次に30%酢酸マグネシウム水溶液7.8kgを加え無水酢酸を水で分解すると共に触媒硫酸を中和し、更に酢酸17kgを添加後1時間を要して浴温を60℃に上昇し、その間に16%硫酸水溶液1.9kgを添加し浴温が60℃に達した後2時間同温度に保持し、次に公知方法に従つて稀酢酸で沈澱を行い之を充分水洗乾燥して安定度極めて良好な着色の少ない三酢酸纖維素を得る。その分析値は酢化度60.7%、粘度52秒(メチレンクロライド対エタノール9対1の15%溶液を用いたASTM粘度測定法による)、全硫酸基含量0.011%、水煮沸遊離酸量0.063%、240℃耐熱度優秀、色相9(従来法の製品15~25)である。

実施例 2

実施例1同様にして酢化して完全に透明均一な餡状に溶解せしめた酢化浴に5.1kgの水を30分を要して徐々に添加後35℃に16時間保持して熟成を行い、次に30%酢酸亜鉛水溶液11.0kgを添加し、硫酸を中和後1時間を要して浴温を70℃に昇し同温度に達した時15%硫酸水溶液2.0kgを加えて攪拌下に同温度に2時間保持し、次に公知方法の如く稀酢酸又は水を以て沈澱を行い之を充分水洗乾燥して安定度優秀にして着色の少ないアセトン可溶性酢酸纖維素を得る。その分析値は酢化度54.8%、粘度63秒(アセトン対エタノール9対1の20%溶液を用いたASTM粘度測定法による)、全硫酸基含量0.023%、水煮沸遊離酸量0.085%、230℃耐熱度良好、色相12である。

実施例 3

水分6%に調整した木綿リッター4kgを酢酸2.4kgで80~40℃で16時間前処理後予冷した無水酢酸(97.1%)12kg、酪酸(98.5%)17.6kg及び酪酸600gの混酸浴中に仕込み最高温度33℃で4時間エステル化して完全に透明均一な餡状に溶解し之に29%酢酸マグネシウム水溶液2.4kgを加えて酸無水物を分解すると共に触媒硫酸を中和し、次に浴温を55℃に上げてから12%硫酸水溶液0.5kgを添加し同温度に2時間保持後沈澱操作を行い沈澱を水洗乾燥して安定度良好にして着色の少ない酢酸酪酸纖維素を得る。その分析値はアセトン含量30.0%、ブチル含量16.3%、粘度9.3秒(アセトン20%溶液を用いたASTM粘度測定法による)、全硫酸基含量0.016%、水煮沸遊離酸量0.036%、230℃耐熱度良好、色相16である。

特許請求の範囲

本文所載の目的で本文に詳記した様に前処理した纖維素を硫酸又は之を主成分とする触媒の存在下に低級脂肪酸無水物を含むエステル化浴によりエステル化して、第1次エステル化浴を形成後加水熟成するに当つて加水と同時に又は熟成中の任意の適当な時期に炭酸カルシウム、静置亜鉛、酢酸マグネシウムの如き塩を加えて硫酸を中和後硫酸を添加し、その添加前又は添加後昇温し、その温度に保持して所望のエステル化度を得る迄熟成を行うことを特徴とする纖維素低級脂肪酸エステル製造法。